

明細書

分散粒子を含む無機系多孔質体

背景技術

1. 発明の属する技術分野

本発明は、分散粒子を含む無機系多孔質体に関する。

2. 関連技術

一般にセラミックスに代表される無機系多孔質体は、バインダーあるいは造孔剤と呼ばれる樹脂成分によって結着された原料微粒子の圧縮成形体を、バインダーの燃焼を伴って焼結させることにより作製されている。気孔の形成はバインダー焼失により、その占めていた空間が焼結粒子間に残ることによっている。

発明の要約

しかし、焼結体の細孔の壁面に各種の粒子を分散させ、付着させることは難しい。例えば焼結用の原料粒子中に分散粒子を混合させると、粒子は凝集して焼結体の中に混合され、細孔の壁面には付着した形とはなりにくい。また、焼結体を製造した後に、焼結体の細孔の中に、分散粒子を含む液体を注入し、硬化させることも考えられる。しかし、焼結体の細孔形状は不均一であり、ネック部が多く、細孔のサイズ分布も広いものとなる。また、細孔径をある程度以上大きくすることは困難である。このため、焼結体の細孔の内部に別種の粒子を均一に付着させ、担持させることは難しい。また、ある程度以上大きい分散粒子を焼結体の細孔中に分散することは困難である。

一方、相分離を利用したゾルーゲル法によって、例えばシリカの多孔質体が再現性よく製造されることが知られている（特許第 2123708 号号公報、特開平 3-285833 号公報など）。この方法では、細孔形状やそのサイズ分布はきわめて均一性が高い。また、比較的大きな直径の細孔を形成することが可能である。しかし、この多孔体は、全体が均質であり、例えばシリカからなっている。このため多孔

体に各種の機能を保持させることが難しく、多孔体の用途が限られる。

本発明の課題は、無機物の多孔質骨格を主体とする無機系多孔質体において、その開気孔の壁面を荒らすことなく前記多孔質骨格に各種の粒子を均一に担持可能な新たな無機系多孔質複合体を提供することである。

本発明は、開気孔が設けられた無機物の多孔質骨格と、多孔質骨格の開気孔に面する壁面に露出する分散粒子とを含んでおり、多孔質骨格が、相転移を伴うゾルーゲル転移によって生成していることを特徴とする、無機系多孔質体に係るものである。

本発明によれば、相転移を伴うゾルーゲル転移によって生成させた多孔質骨格の開気孔に面する壁面に分散粒子を露出させている。このような多孔質骨格は、開気孔の気孔径を制御し、あるいは大きくすることが可能であり、またネック部がほとんどなく、開気孔の気孔径の均一性が高い。その上、分散粒子を開気孔の壁面に均一に散布することが可能であり、また分散粒子の散布量を制御することが比較的容易である。これによって、多孔質体中の分散粒子の各種機能を、従来の多孔質焼結体によっては得られないような高い効率で発揮させることが可能である。

なお、本発明の多孔体においては、各分散粒子が多孔質体の開気孔壁面から露出する。この際、好ましくは、各分散粒子の体積の1 vol.%以上、更に好ましくは5 vol.%以上が多孔質骨格の開気孔の壁面から浮き出している。

図面の簡単な説明

図1は、実施例において分散粒子添加量0.0 gの無機系多孔質複合体の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である（倍率5000倍）。

図2は、実施例において分散粒子添加量0.5 gの無機系多孔質複合体の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である（倍率20000倍）。

図3は、実施例において分散粒子添加量1.0 gの無機系多孔質複合体の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である（倍率5000倍）。

図 4 は、実施例において分散粒子添加量 1.0 g の無機系多孔質複合体の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である（倍率 20000 倍）。

図 5 は、実施例において分散粒子添加量 2.0 g の無機系多孔質複合体の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である（倍率 5000 倍）。

図 6 は、実施例において分散粒子添加量 2.0 g の無機系多孔質複合体の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である（倍率 20000 倍）。

発明の実施の形態

以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明においては、多孔質骨格が、相転移を伴うゾルーゲル転移によって生成している。この反応を生じさせるためには、網目形成成分の前駆体を含む溶液を製造し、この溶液中において前駆体を反応、例えば加水分解反応させることによってゾルを生成し、このゾルをゲル化（固化）させる。これをゾルーゲル転移と呼ぶ。このゾルーゲル転移の際に、ゲル形成を起こす網目形成成分に富む相（ゲル相）と、ゲル形成を起こさない溶媒成分に富む相（溶媒相）に相分離を起こさせる。その結果、このゲルは網目構造を形成しているので、その溶媒相を乾燥して溶媒を除去することにより、開気孔を有する多孔質体を得られる。

本発明においては、この多孔質体を得た後に、多孔質体の開気孔から分散粒子を含むスラリーを充填し、次いで多孔質体を熱処理することによって分散粒子を多孔質体の開気孔中に露出させることも可能である。

しかし、好適な実施形態においては、前記のゾルーゲル反応溶液中に予め分散粒子を共存させておく。この分散粒子は、ゾルーゲル反応が進行した後には、網目構造の開気孔の壁面上に多数露出するようにする。この場合には、分散粒子を多孔質体の開気孔の壁面に一層均一に分散することができる。

以下、更に具体的な説明を行う。

好適な実施形態においては、ゾルーゲル反応溶液に分散粒子を共存させておき、相転移を伴うゾルーゲル転移を起こさせることによって、開気孔を含む多孔質骨

格を形成すると共に、開気孔の壁面に分散粒子を露出させる。

このゾルーゲル反応系においては、時間経過につれて、ゲル形成を起こす網目形成成分に富む相（ゲル相）と、ゲル形成を起こさない溶媒成分に富む相（溶媒相）とに、相分離が起こる。各相領域の形成にあたっては、化学ポテンシャルの差を駆動力として濃度勾配に逆らった各成分の拡散が起こり、各相領域が、与えられた温度・圧力下での平衡組成に達するまで、物質移動が継続する。この際に、出発組成に分散粒子を共存させ、なおかつ分散粒子が相分離やゾルーゲル反応に著しい影響を与えないような条件を選ぶ。

具体的な製法を例示する。

（１）溶媒中に分散粒子を加え、攪拌、超音波処理することにより分散させる。次いで、溶媒に、網目形成成分の前駆体を溶解させ、網目形成成分の生成反応を生じさせ、ゾルーゲル転移および相分離反応を進行させる。

（２）溶媒中に網目形成成分を溶解させる。この溶液に分散粒子の分散液を加え、攪拌、超音波処理を行う。そして網目形成成分の生成反応を生じさせ、ゾルーゲル転移および相分離反応を進行させる。

（１）（２）の工程の後には、湿潤ゲルを洗浄し、あるいは溶媒置換処理を行った後で、溶媒を除去し、無機系多孔質複合体を得る。必要に応じて適切な温度で無機系多孔質複合体を熱処理することもできる。

多孔質骨格の開気孔の気孔径は、開気孔の通気性を向上させるという観点からは、直径 100 nm 以上であることが好ましく、200 nm 以上であることが更に好ましい。このようなマクロ孔は、相分離の際に生じる溶媒相の占めていた領域として形成される。溶媒相とゲル相が各々絡み合っただけで連続したいわゆる共連構造を形成する場合には、きわめて鋭いサイズ分布を得ることができる。

開気孔の気孔径（直径）の上限は特にはない。しかし、製造し易さの点からは 10000 nm 以下が好ましい。

多孔質骨格を構成する無機物は特に限定されない。しかし、金属の酸化物が特に好ましい。金属酸化物としては、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、

アルミナ、を例示できる。金属酸化物を二種以上使用してもよい。

現在工業的に生産、市販されている分散粒子は、有機高分子、金属酸化物あるいは金属を主成分とし、その粒径（平均直径）は5 nm程度から100 μ m程度まで非常に広い範囲にわたっている。これらの微粒子と、ゲル形成を起こす網目形成成分との化学的な親和性は、多くの場合、粒子表面の化学修飾などによって自由に制御できることが知られている。従って、ゾルーゲル反応時に凝集や沈降を起こさない条件を満たす粒子であれば、化学組成に関係なく、本製造方法に適用することができる。

したがって、本発明において分散粒子は、金属酸化物、金属、有機高分子、およびそれらの複合体を用いることができる。具体的には、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄ほか遷移金属酸化物、酸化イットリウムおよび酸化ランタンほか希土類酸化物などが好適である。更に反応溶液中で安定な炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物、無機塩類なども同様に用いることができる。有機塩、錯体、保護された金属コロイド、高分子ラテックスほか微粒子状有機高分子も、反応溶液への分散性を制御することによって、本発明による無機系多孔質複合体の作製に用いることができる。

分散粒子の平均直径は特に限定されない。分散粒子は、多孔質骨格の開気孔内に入る大きさでなければならないので、分散粒子の平均直径は、多孔質骨格の開気孔の気孔径（直径）よりも小さくなければならない。特に開気孔内で何らかの機能を発揮するという観点からは、分散粒子の平均直径は、開気孔の直径よりもある程度小さいことが好ましい。こうした観点からは、分散粒子の直径は、500 nm以下であることが好ましい。

分散粒子の平均直径は、分散時の凝集を抑制するという観点からは、5 nm以上であることが好ましい。また、分散粒子の平均直径が開気孔の直径に比べて小さくなりすぎると、開気孔内を通過する流体が分散粒子と接触しにくくなり、機能が発揮されにくくなるおそれがある。従って、本願のベースになった材料につ

いて明記すれば、分散粒子無添加の多孔体開気孔の直径 D / 分散粒子の直径 d は、600 以下であることが好ましく、100 以下であることが更に好ましい。

また、分散粒子が細長いと、相転移の過程において、分散粒子の周囲の状態が変化し、開気孔の内壁面に不規則な凹凸が生じやすい。これを防止するという観点からは、分散粒子の平均アスペクト比（長軸／短軸）は、1.5 以下とすることが好ましい。

分散粒子の重量比率は、無機系多孔質複合材の全体に対して、90 重量％以下であることが好ましく、80 重量％以下であることが更に好ましい。

また、分散粒子の機能を発揮させるという観点からは、分散粒子の重量比率は、無機系多孔質複合体の全体に対して、0.01 重量％以上であることが好ましく、0.1 重量％以上であることが更に好ましい。

分散粒子を開気孔内に担持させることによる作用は特に限定されない。例えば開気孔の表面粗さを大きくし、流体と多孔質骨格内壁面との接触面積を大きくする表面粗さ形成機能であってよい。また、化学反応の触媒機能を担持させてもよい。

ゾルーゲル反応に用いられるゲル形成を起こす網目形成成分の前駆体としては、以下を例示できる。

(1) 金属アルコキシド、金属錯体、金属塩、有機修飾金属アルコキシド、有機架橋金属アルコキシド、アルキル基置換有機金属アルコキシド

(2) 金属アルコキシド、金属錯体、金属塩、有機修飾金属アルコキシド、有機架橋金属アルコキシドまたはアルキル基置換有機金属アルコキシドの部分加水分解生成物

(3) 金属アルコキシド、金属錯体、金属塩、有機修飾金属アルコキシド、有機架橋金属アルコキシドまたはアルキル基置換有機金属アルコキシドの部分重合生成物である多量体

(4) 水ガラスほかケイ酸塩水溶液の pH を変化させることによるゾルーゲル転移

さらに具体的な製造方法では、水溶性高分子を酸性水溶液に溶かし、それに分散粒子を加え、攪拌、超音波処理することにより分散させた後、前記前駆体、特に好ましくは加水分解性の官能基を有する金属化合物を添加して加水分解反応を行う。網目形成成分の前駆体は次第にその重合度を増していき、水を主成分とする溶媒相または水溶性高分子を主成分とする溶媒相との相溶性が低下する。このときに溶液にスピノーダル分解が生じると同時に網目形成成分の加水分解・重合反応によりゲル化が起こる。次いで生成物を乾燥し、加熱する。

ここで、水溶性高分子は、適当な濃度の水溶液となしえる水溶性有機高分子であって、加水分解性の官能基を有する金属化合物によって生成するアルコールを含む反応系中に均一に溶解し得るものであればよい。具体的には、高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリアクリル酸、高分子塩基であって、水溶液中でポリカチオンを生ずるポリアリルアミンおよびポリエチレンイミン、あるいは中性高分子であって主鎖にエーテル結合を持つポリエチレンオキシド、あるいはポリビニルピロリドン等が好適である。また、有機高分子に代えてホルムアミド、多価アルコール、界面活性剤を用いてもよく、その場合多価アルコールとしてはグリセリンが、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル類が最適である。

加水分解性の官能基を有する金属化合物としては、金属アルコキシドまたはそのオリゴマーを用いることができ、これらのものは例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数の少ないものが好ましい。また、その金属としては、最終的に形成される酸化物の金属、例えばS i、T i、Z r、A lが使用される。この金属としては一種または二種以上であってもよい。一方オリゴマーとしてはアルコールに均一に溶解分散してあるものであればよく、具体的には10量体程度まで使用できる。また、これらの珪素アルコキシドのアルコキシ基のいくつかがアルキル基に置換された、アルキルアルコキシシラン類、そそれの10量体程度までのオリゴマーが好適に用いられる。また珪素に変えて中心金属元素

を、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等に置換したアルキル置換金属アルコキシドも同様に用いることができる。

また、酸性水溶液としては、通常塩酸、硝酸等の鉱酸 0.001 規定以上のもの、あるいは蟻酸、酢酸等の有機酸 0.01 規定以上のものが好ましい。

加水分解・重合反応にあたっては、溶液を室温 40～80℃で 0.5～5 時間保存することによって達成できる。この過程においてゲル化および相分離が進行する。

実施例

(実施例 1)

水溶性高分子であるポリエチレンオキサイド（アルドリッチ製）0.9 g を 0.01mol/L の酢酸水溶液 11.3ml に溶解し、均一に溶かして溶液を得た。この溶液にシリカ粒子（分散粒子：アドマテック製「SO-C2」：平均粒径 0.4～0.6 μ m）を加え、5 分間攪拌した後、更に 10 分間超音波をかけ分散させた。その後、水冷下で 10 分攪拌した後、テトラメトキシシラン（網目形成成分の前駆体：信越シリコーン製）5.7ml を攪拌下で加えて、加水分解反応を行った。得られた透明溶液を密閉し、40℃の恒温槽中に保持したところ、固化した。得られたゲルをそのままの温度で約 24 時間熟成させ、その後 60℃で乾燥させることによりバルク状の多孔質複合体を得た。

ここで、シリカ粒子（分散粒子）の重量を 0.1g、0.5g、1.0g、2.0g に変化させた。無機系多孔質複合体全体に対する分散粒子の重量比率は、それぞれ、4.13、17.7、30.1、46.3 重量%となる。いずれの例においても、連通孔をもつ多孔体が得られた。各例の無機系多孔質複合体について、研磨面の走査型電子顕微鏡写真を撮影した（倍率 5000 倍、20000 倍）。これらのうち以下の図面を提示する。

(図 1) 分散粒子 0.0 g 倍率 5000 倍

(図 2) 分散粒子 0.5 g 倍率 20000 倍

(図 3) 分散粒子 1.0 g 倍率 5000 倍

(図 4) 分散粒子 1.0 g 倍率 20000 倍

(図 5) 分散粒子 2.0 g 倍率 5000 倍

(図 6) 分散粒子 2.0 g 倍率 20000 倍

図 1 に示すように、分散粒子が添加されていない場合には、多孔質骨格の開気孔が連通しており、開気孔に面する壁面はなめらかである。図 2 に示すように、分散粒子 0.5 g を添加すると、開気孔に面する壁面に丸い分散粒子が露出している。図 3、図 4 に示すように、分散粒子 1.0 g を添加すると、開気孔に面する壁面に一層多量の分散粒子が露出していることがわかる。更に、図 5、図 6 に示すように、分散粒子 2.0 g を添加すると、開気孔に面する壁面に分散粒子が露出するだけでなく、その露出量、露出個数が著しく増加し、開気孔の気孔径（直径）も低下するに至っている。

なお、本例では、（分散粒子無添加の多孔体開気孔の直径 D / 分散粒子の平均直径 d ）が 2.5 であり、分散粒子の平均アスペクト比が 1.1 である。なお SEM 写真より 50 個選択して分散粒子の平均アスペクト比を算出した。

（実施例 2）

実施例 1 と同様にして無機系多孔質複合体を製造した。ただし、実施例 1 において、分散粒子として、アドマテック社製のシリカ粒子「SO-C1」（平均粒径 0.2 ~ 0.3 μm ）を使用した。分散粒子の添加量は、0.0 g、0.5 g、1.0 g、2.0 g に変更した。得られた各無機系多孔質複合体の断面を走査型電子顕微鏡で観察した（倍率 5000 倍と 20000 倍）。この結果、実施例 1 とほぼ同様の観測結果を得た。

なお、本例では、（分散粒子無添加の多孔体開気孔の直径 D / 分散粒子の平均直径 d ）が 3 であり、分散粒子の平均アスペクト比が 1.1 である。なお SEM 写真より 50 個選択して分散粒子の平均アスペクト比を算出した。

以上述べたように、本発明によれば、無機物の多孔質骨格を主体とする無機系多孔質体において、その開気孔の壁面に各種の粒子を均一に担持した新規な無機

系多孔質複合体を提供できる。

請求の範囲

1. 開気孔が設けられた無機物の多孔質骨格と、前記多孔質骨格の前記開気孔に面する壁面に露出する分散粒子とを含んでおり、前記多孔質骨格が、相転移を伴うゾル-ゲル転移によって生成していることを特徴とする、無機系多孔質体。
2. 前記開気孔の直径が100nm以上であることを特徴とする、請求項1記載の無機系多孔質体。
3. 前記分散粒子が、金属酸化物、金属、有機高分子およびこれらの複合体からなる群より選ばれた一種以上の材質からなることを特徴とする、請求項1または2記載の無機系多孔質体。
4. 前記分散粒子の平均直径が5nm以上、100 μ m以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の無機系多孔質体。
5. 前記無機物が金属酸化物であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の無機系多孔質体。
6. 前記分散粒子の平均アスペクト比が1.5以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の無機系多孔質体。

要約書

本発明の課題は、無機物の多孔質骨格を主体とする無機系多孔質体において、その開気孔の壁面に各種の粒子を均一に担持可能な無機系多孔質複合体を提供することである。無機系多孔質複合体は、開気孔が設けられた無機物の多孔質骨格と、多孔質骨格の開気孔に面する壁面に露出する分散粒子とを含む。多孔質骨格が、相転移を伴うゾルーゲル転移によって生成している。